



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Takeru WATANABE, et al.
BSKB, LLP.
703-205-8000
May 20, 2004
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 4 2 8 5 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 4 2 8 5 3]

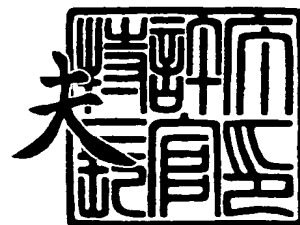
出 願 人 信越化学工業株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 3 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 7 1 5 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 15190

【提出日】 平成15年 5月21日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 渡辺 武

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 金生 剛

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 長谷川 幸士

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

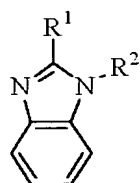
【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩基性化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されるベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化 1】

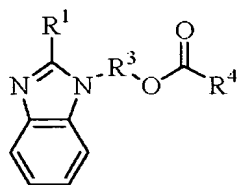


(1)

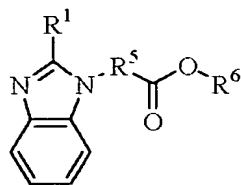
(式中、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基又は炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基である。 R^2 は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基又はシアノ基を一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基又はカーボネート基を一つ以上含んでもよい。)

【請求項 2】 下記一般式 (2) ～ (7) で示されるベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

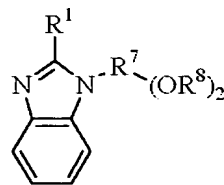
【化2】



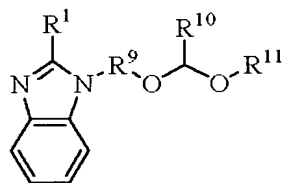
(2)



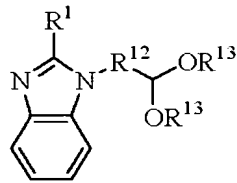
(3)



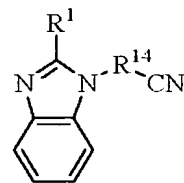
(4)



(5)



(6)



(7)

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。 R^3 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{14} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。 R^4 は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでもよい。 R^6 は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでもよい。 R^7 は炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状の3価の炭化水素基である。 R^8 はそれぞれ同一でも異なってもよい炭素数1～10のアシル基であって、エステル基又はエーテル基を1個もしくは複数個含んでもよい、又は2つの R^8 同士が結合して環状カーボネート又は環状アセタールを形成する。 R^{10} は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 R^{11} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、エーテル基、スルフィド基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでもよい。又は R^{10} と R^{11} が結合して環を形成してもよい。 R^{13} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^{13} 同士が結合して環を形成してもよい。)

【請求項 3】 (A) 請求項 1 又は 2 記載の塩基性化合物、
 (B) 有機溶剤、
 (C) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂、
 (D) 酸発生剤
 を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

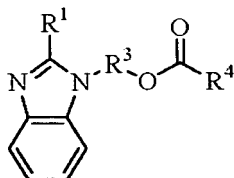
【請求項 4】 更に (E) 溶解阻止剤を含有することを特徴とする請求項 3 記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 5】 (A) 請求項 1 又は 2 記載の塩基性化合物、
 (B) 有機溶剤、
 (C') アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂、
 (D) 酸発生剤、
 (F) 酸によって架橋する架橋剤
 を含有することを特徴とするネガ型レジスト材料。

【請求項 6】 (1) 請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載の化学増幅レジスト材料を基板上に塗布する工程と、
 (2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 300 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、
 (3) 加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と
 を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 7】 下記一般式 (2) で表される塩基性化合物。

【化 3】

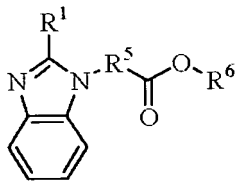


(2)

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。 R^3 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。 R^4 は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでもよい。)

【請求項8】 下記一般式(3)で表される塩基性化合物。

【化4】

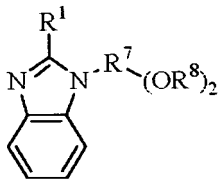


(3)

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。 R^5 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。 R^6 は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでもよい。)

【請求項9】 下記一般式(4)で表される塩基性化合物。

【化5】



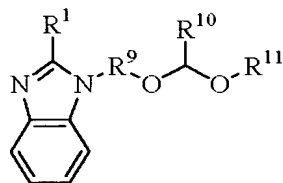
(4)

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。 R^7 は炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状の3価の炭化水素基である。 R^8 は

それぞれ同一でも異なってもよい炭素数 1～10 のアシル基であって、エステル基又はエーテル基を 1 個もしくは複数個含んでもよい、又は 2 つの R⁸同士が結合して環状カーボネート又は環状アセタールを形成する。)

【請求項 10】 下記一般式 (5) で表される塩基性化合物。

【化 6】

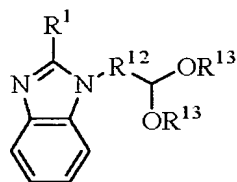


(5)

(式中、R¹は水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基又は炭素数 7～10 のアラルキル基である。R⁹は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R¹⁰は水素原子又は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。R¹¹は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、エーテル基、スルフィド基又はアセタール基を 1 個もしくは複数個含んでもよい。又は R¹⁰と R¹¹が結合して環を形成してもよい。)

【請求項 11】 下記一般式 (6) で表される塩基性化合物。

【化 7】

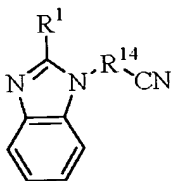


(6)

(式中、R¹は水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基又は炭素数 7～10 のアラルキル基である。R¹²は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R¹³は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R¹³同士が結合して環を形成してもよい。)

【請求項 12】 下記一般式（7）で表される塩基性化合物。

【化 8】



(7)

（式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。 R^{14} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適した新規なレジスト材料、特に化学増幅型レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能となる。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrF及びArFエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これが量産技術として用いられているためには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。

【0003】

このような観点から開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料（例えば、特許文献1，2：特公平2-27660号公報、特開昭63-27829号公報参照）は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料である。

【0004】

しかしながら、化学増幅型レジストの欠点として、露光から PEB (Post Exposure Bake) までの放置時間が長くなると、パターン形成した際にラインパターンが T-トップ形状になる、即ちパターン上部が太くなるという問題 [PED (Post Exposure Delay) と呼ぶ]、又は塩基性の基板、特に窒化珪素、窒化チタン基板上での基板付近のパターンが太くなるいわゆる裾引き現象という問題がある。T-トップ現象は、レジスト膜表面の溶解性が低下するためと考えられ、基板面での裾引きは、基板付近で溶解性が低下するためと考えられる。また、露光から PEB までの間に酸不安定基の脱離の暗反応が進行して、ラインの残し寸法が小さくなるという問題も生じている。これらのことは、化学増幅レジストの実用に供する場合の大きな欠点となっている。この欠点のため、従来の化学増幅ポジ型レジスト材料は、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても寸法制御を損ねるという問題がある [非特許文献 1, 2: W. Hinsberg, et al., J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 6, Number 4, p 535-546 (1993)., T. Kumada, et al., J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 6, Number 4, p 571-574 (1993). 参照]。

【0005】

化学増幅ポジ型レジスト材料において、PED あるいは基板面の裾引きの問題の原因は、空気中あるいは基板表面の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。露光により発生したレジスト膜表面の酸は空気中の塩基性化合物と反応、失活し、PEB までの放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、酸不安定基の分解が起こり難くなる。そのため、表面に難溶化層が形成され、パターンが T-トップ形状となるものである。

【0006】

ここで、塩基性化合物を添加することにより、空気中の塩基性化合物の影響を抑えることができるため、PED にも効果があることはよく知られている (例え

ば、特許文献 3～22：特開平 5-232706 号公報、特開平 5-249683 号公報、特開平 5-158239 号公報、特開平 5-249662 号公報、特開平 5-257282 号公報、特開平 5-289322 号公報、特開平 5-289340 号公報、特開平 6-194834 号公報、特開平 6-242605 号公報、特開平 6-242606 号公報、特開平 6-263716 号公報、特開平 6-263717 号公報、特開平 6-266100 号公報、特開平 6-266111 号公報、特開平 7-128859 号公報、特開平 7-92678 号公報、特開平 7-92680 号公報、特開平 7-92681 号公報、特開平 7-120929 号公報、特開平 7-134419 号公報参照）。

【0007】

塩基性化合物としては、窒素含有化合物がよく知られており、アミン化合物もしくはアミド化合物が挙げられる。

【0008】

具体的には、ピリジン、ポリビニルピリジン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2,4-トルチジン、キノリン、イソキノリン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、イミダゾール、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2-キノリンカルボン酸、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-(p-クロロフェニル)-4,6-トリクロロメチル-s-トリアジンなどのトリアジン化合物が挙げられる。

【0009】

これらの中では、特にピロリドン、N-メチルピロリドン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミンが挙げられる。

しかし、これらの窒素含有化合物は弱塩基で、T-トップ問題を緩和できるが

、高反応性の酸不安定基を用いた場合の反応の制御、即ち酸拡散の制御ができない。

弱塩基の添加は、特に PED における暗反応が未露光部分進行し、PED におけるライン寸法の縮小（スリミング）、ライン表面の膜減りを引き起こす。

前記問題を解決するには、強塩基を添加するのがよい。

【0010】

しかし、塩基性度が高いほどいいわけではなく、超強塩基といわれる DBU（1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン）、DBN（1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン）、1, 8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン、あるいはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドなど、4級アンモニウム水酸化物の添加においても十分な効果を得ることができない。

高解像を達成するための高コントラスト化のためには、発生した酸の補足効果が優れる塩基を添加することが効果的である。

水中における酸と塩基の解離定数は pK_a で説明できるが、レジスト膜中における酸の補足能と塩基の pK_a とは直接関係がない。

これらは畠山らによって J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 13, Number 4, p 519-524 (2000)（非特許文献3）において述べられている。

【0011】

【特許文献1】

特公平2-27660号公報

【特許文献2】

特開昭63-27829号公報

【特許文献3】

特開平5-232706号公報

【特許文献4】

特開平5-249683号公報

【特許文献5】

特開平5-158239号公報

【特許文献 6】

特開平 5 - 2 4 9 6 6 2 号公報

【特許文献 7】

特開平 5 - 2 5 7 2 8 2 号公報

【特許文献 8】

特開平 5 - 2 8 9 3 2 2 号公報

【特許文献 9】

特開平 5 - 2 8 9 3 4 0 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 6 - 1 9 4 8 3 4 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 6 - 2 4 2 6 0 5 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 6 - 2 4 2 6 0 6 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 6 - 2 6 3 7 1 6 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 6 - 2 6 3 7 1 7 号公報

【特許文献 1 5】

特開平 6 - 2 6 6 1 0 0 号公報

【特許文献 1 6】

特開平 6 - 2 6 6 1 1 1 号公報

【特許文献 1 7】

特開平 7 - 1 2 8 8 5 9 号公報

【特許文献 1 8】

特開平 7 - 9 2 6 7 8 号公報

【特許文献 1 9】

特開平 7 - 9 2 6 8 0 号公報

【特許文献 2 0】

特開平 7-92681 号公報

【特許文献 21】

特開平 7-120929 号公報

【特許文献 22】

特開平 7-134419 号公報

【非特許文献 1】

W. Hinsberg, et. al., J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 6, Number 4, p 535-546 (1993).

【非特許文献 2】

T. Kumada, et. al., J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 6, Number 4, p 571-574 (1993).

【非特許文献 3】

J. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 13, Number 4, p 519-524 (2000)

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、レジストの膜減り防止効果が高く、また解像性とフォーカスマージン拡大効果が高いレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。更に、本発明はかかるレジスト材料に好適に用いられる塩基性化合物を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式（1）、特に式（2）～（7）で示されるエステル基、シアノ基又はアセタール基などの極性官能基とベンズイミダゾール骨格を有する塩基性化合物が後述の方法により高収率かつ簡便に得られ、かつレジスト材料に適正量添加した場合にこれら

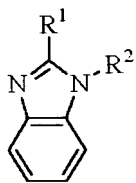
がレジストの膜減り防止に対する効果が高く、解像性向上とフォーカスマージン拡大効果が高いことを見いだした。

【0014】

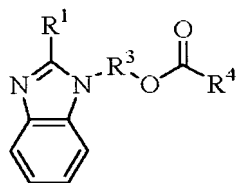
従って、本発明は下記レジスト材料及びパターン形成方法、更には塩基性化合物を提供する。

[I] 下記一般式(1)～(7)で示される塩基性化合物の1種又は2種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

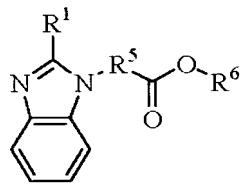
【化9】



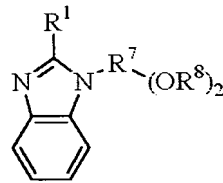
(1)



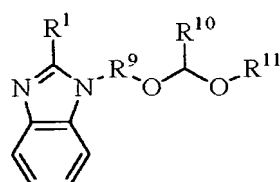
(2)



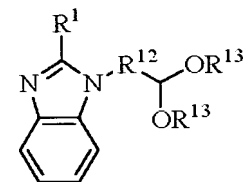
(3)



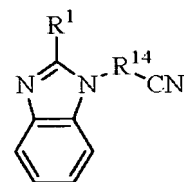
(4)



(5)



(6)



(7)

(式中、R¹は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R²は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基又はシアノ基を一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基又はカーボネート基を一つ以上含んでいてもよい。R³、R⁵、R⁹、R¹²、R¹⁴は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R⁴は水素原子又は炭素数

1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。R⁶は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。R⁷は炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状の3価の炭化水素基である。R⁸はそれぞれ同一でも異なってもよい炭素数1～10のアシル基であって、エステル基又はエーテル基を1個もしくは複数個含んでいてもよい、又は2つのR⁸同士が結合して環状カーボネート又は環状アセタールを形成する。R¹⁰は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。R¹¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、エーテル基、スルフィド基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。又はR¹⁰とR¹¹が結合して環を形成してもよい。R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R¹³同士が結合して環を形成してもよい。)

[I I] (A) [I] 記載の塩基性化合物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂

(D) 酸発生剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

[I I I] [I I] の成分に加えて更に (E) 溶解阻止剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

[I V] (A) [I] 記載の塩基性化合物、

(B) 有機溶剤、

(C') アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂、

(D) 酸発生剤、

(F) 酸によって架橋する架橋剤

を含有することを特徴とするネガ型レジスト材料。

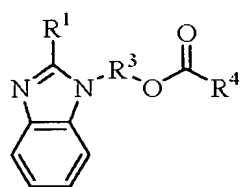
[V] (1) [I I] ~ [I V] のいずれか 1 項に記載の化学増幅レジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 300 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、

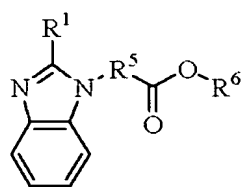
(3) 加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

[V I] 下記一般式 (2) ~ (7) で示される塩基性化合物。

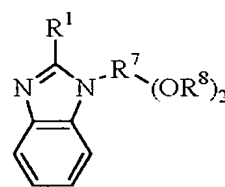
【化 10】



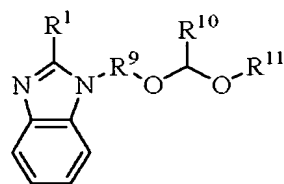
(2)



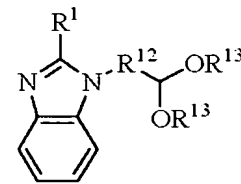
(3)



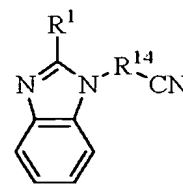
(4)



(5)



(6)



(7)

(式中、R¹は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基又は炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基である。R³、R⁵、R⁹、R¹²、R¹⁴は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R⁴は水素原子又は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を 1 個もしくは複数個含んでもよい。R⁶は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を 1 個もしくは複数個含んでもよい。R⁷は炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状の 3 価の炭化水素基である。R⁸はそれぞれ同一でも異なってもよい炭素数 1 ~ 10 のアシル基であって、エステル基又はエーテル基を 1 個もしくは複数個含んで

いてもよいが、又は2つの R^8 同士が結合して環状カーボネート又は環状アセタールを形成する。 R^{10} は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。 R^{11} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、エーテル基、スルフィド基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよい。又は R^{10} と R^{11} が結合して環を形成してもよい。 R^{13} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 R^{13} 同士が結合して環を形成してもよい。)

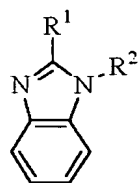
を提案するものである。

【0015】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のレジスト材料は、下記一般式(1)で示されるベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物の1種又は2種以上、好ましくは下記一般式(2)～(7)で示されるベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物の1種又は2種以上を含有する。なお、式(2)～(7)の化合物は新規物質である。

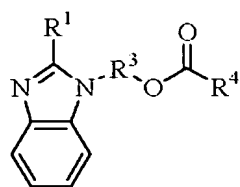
【化11】



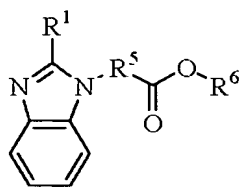
(1)

(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。 R^2 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基又はシアノ基を一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基又はカーボネート基を一つ以上含んでいてもよい。)

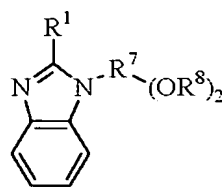
【化 12】



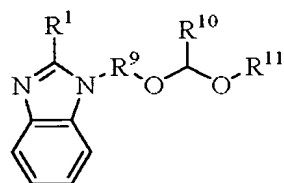
(2)



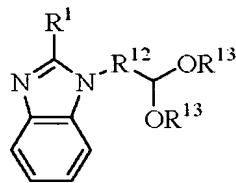
(3)



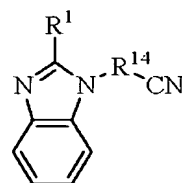
(4)



(5)



(6)



(7)

(式中、R¹は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R³、R⁵、R⁹、R¹²、R¹⁴は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基である。R⁴は水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでもよい。R⁶は炭素数1～15のアルキル基であり、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでもよい。R⁷は炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状の3価の炭化水素基である。R⁸はそれぞれ同一でも異なってもよい炭素数1～10のアシル基であって、エステル基又はエーテル基を1個もしくは複数個含んでもよい、又は2つのR⁸同士が結合して環状カーボネート又は環状アセタールを形成する。R¹⁰は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。R¹¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、エーテル基、スルフィド基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでもよい。又はR¹⁰とR¹¹が結合して環を形成してもよい。R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R¹³同士が結合して環を形成してもよい。)

【0016】

ここで、上記一般式(1)～(7)中、 R^1 で示される炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基を例示できる。

【0017】

一般式(1)中、 R^2 で示される炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するアルキル基は、極性官能基としてエステル基、アセタール基又はシアノ基を一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基又はカーボネート基を一つ以上含んでもよく、具体的には、2-オキシテトラヒドロフラン-3-イル基、5-オキシテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキシテトラヒドロ-2H-ピラン-3-イル基、3,3-ジシアノプロピル基、3,3-ビス(メトキシカルボニル)プロピル基及び後述の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} を有する $-R^3-OCO-R^4$ 、 $-R^5-CO_2-R^6$ 、 $-R^7-(OR^8)_2$ 、 $-R^9-OCH(R^{10})-OR^{11}$ 、 $-R^{12}-CH-(OR^{13})_2$ 、 $-R^{14}-CN$ を例示できるが、これらに限定されない。

【0018】

一般式(2)、(3)、(5)、(6)、(7)中、 R^3 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{14} で示される炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基として具体的には、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピレン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、1,3-プロパンジイル基、1,4-ブタンジイル基、1,2-ブタンジイル基、1,5-ペンタンジイル基、1,2-ペンタンジイル基、1,10-デカンジイル基、1,2-シクロペンタンジイル基、1,2-シクロヘキサンジイル基、1,4-シクロヘキサンジイル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0019】

一般式(2)、(3)中、 R^4 、 R^6 で示される炭素数1～15のアルキル基は、水酸基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、カーボネート基、シアノ基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでいてもよく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、ペンタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-テトラヒドロフリル基、2-オキソ-3-テトラヒドロフリル基、2-テトラヒドロ-2H-ピラニル基、テトラヒドロフルフリル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、シアノメチル基、メチルチオメチル基、アセトキシメチル基、ホルミルオキシメチル基、1, 3-ジオキソラン-4-イルメチル基、(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチル基、(2-オキソ-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、2-ヒドロキシエチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-プロポキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-テトラヒドロ-2H-ピラニルオキシ)エチル基、2-ホルミルオキシエチル基、2-アセトキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-ブチリルオキシエチル基、2-バレリルオキシエチル基、2-ヘキサノイルオキシエチル基、2-シアノエチル基、2-メチルチオエチル基、2-メトキシカルボニルオキシエチル基、2, 2-ジメトキシエチル基、2, 2-ジエトキシエチル基、3, 3-ジメトキシプロピル基、3, 3-ジエトキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシプロピル基、2-アセトキシプロピル基、2-プロピオニルオキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0020】

一般式(4)中、 R^7 で示される炭素数2～10の直鎖状、分岐状又は環状の3価の炭化水素基として具体的には、1, 2, 3-プロパントリイル基、1, 2, 3-ブタントリイル基、1, 2, 4-ブタントリイル基、1, 2, 3-ペンタントリイル基、2-メチルプロパン-1, 1', 3-トリイル基、2, 2-

ジメチルプロパン-1, 1', 3-トリイル基、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリイル基、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリイル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0021】

一般式(4)中、 R^8 はそれぞれ同一でも異なってもよい炭素数1~10のアシル基であって、エステル基又はエーテル基を1個もしくは複数個含んでもよいが、又は2つの R^8 同士が結合して環状カーボネート又は環状アセタールを形成するが、 R^8 がアシル基である場合は、具体的にはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ピバロイル基、ヘキサンカルボニル基、メトキシアセチル基、(2-メトキシエトキシ)アセチル基、[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]アセチル基、アセトキシアセチル基、2-テトラヒドロフランカルボニル基、メトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基を例示でき、2つの R^8 同士が結合して環状カーボネート又は環状アセタールを形成する場合には、 R^8 はカルボニル基又はアルキリデン基であり、アルキリデン基として具体的にはメチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基を例示できるが、これらに限定されない。

【0022】

一般式(5)中、 R^{10} で示される炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、デシル基を例示でき、 R^{11} で示される炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基はエーテル基、スルフィド基又はアセタール基を1個もしくは複数個含んでもよく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、メチルチオメチル基を例示でき、 R^{10} と R^{11} が結合して環を形成する場合は、形成される環として具体的にはテトラヒドロフラン、テトラヒドロ-2H-ピランを例示できるが、これらに限定されない。

【0023】

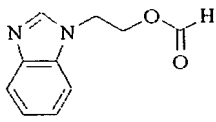
一般式 (6) 中、 R^{13} で示される炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基を例示でき、 R^{13} 同士が結合して環を形成する場合に形成される環として具体的には、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサンを例示できるが、これらに限定されない。

【0 0 2 4】

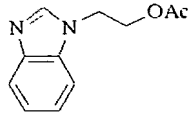
本発明のベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物を以下に具体的に例示するが、これらに限定されない。下記式中、Me はメチル基、Et はエチル基、t-Bu は t-ブチル基、Ac はアセチル基、Ph はフェニル基をそれぞれ表す (以下同様)。

【0 0 2 5】

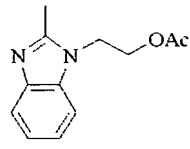
【化 13】



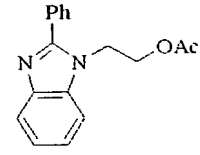
amine 1



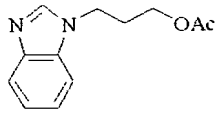
amine 2



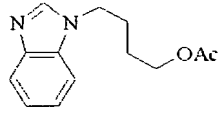
amine 3



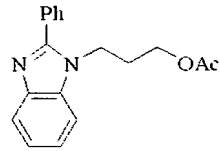
amine 4



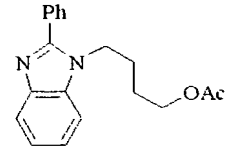
amine 5



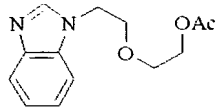
amine 6



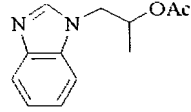
amine 7



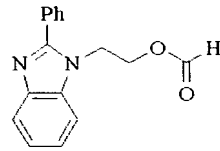
amine 8



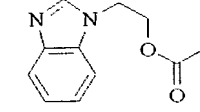
amine 9



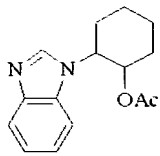
amine 10



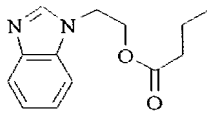
amine 11



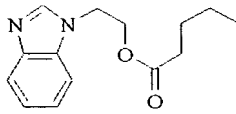
amine 12



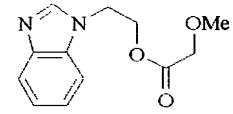
amine 13



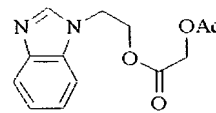
amine 14



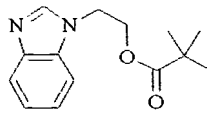
amine 15



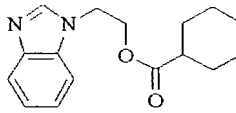
amine 16



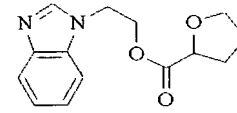
amine 17



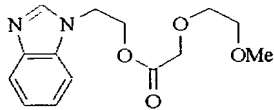
amine 18



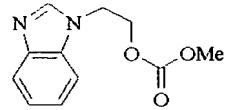
amine 19



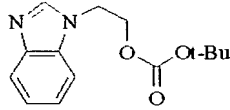
amine 20



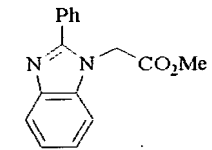
amine 21



amine 22



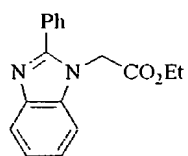
amine 23



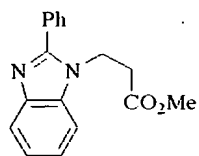
amine 24

【0026】

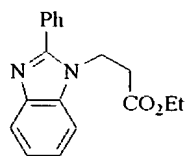
【化 14】



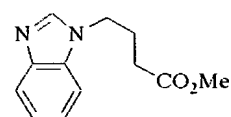
amine 25



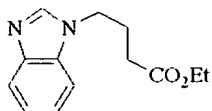
amine 26



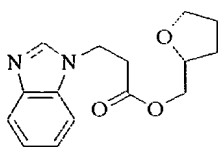
amine 27



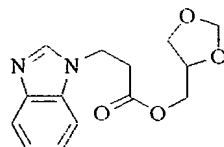
amine 28



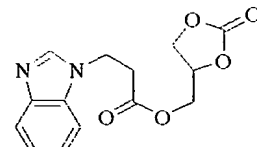
amine 29



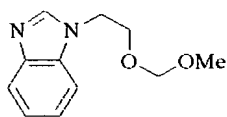
amine 30



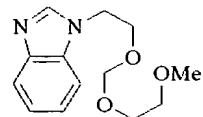
amine 31



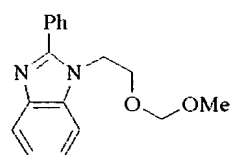
amine 32



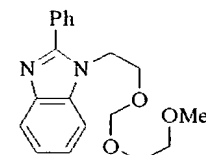
amine 33



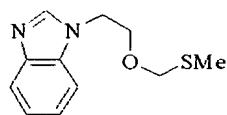
amine 34



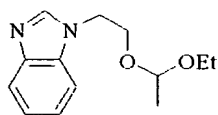
amine 35



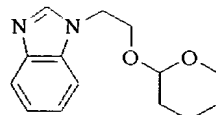
amine 36



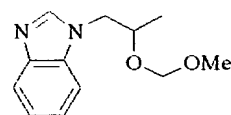
amine 37



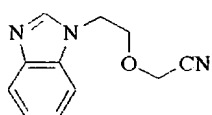
amine 38



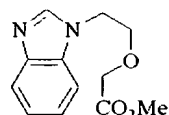
amine 39



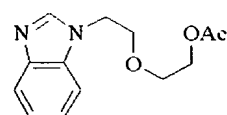
amine 40



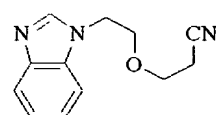
amine 41



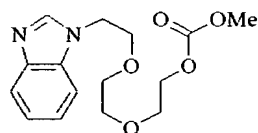
amine 42



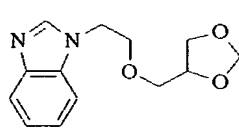
amine 43



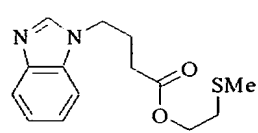
amine 44



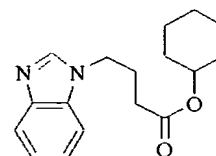
amine 45



amine 46



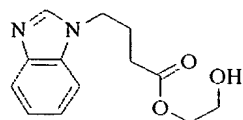
amine 47



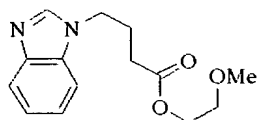
amine 48

【0027】

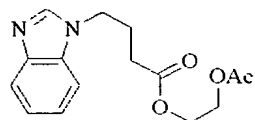
【化15】



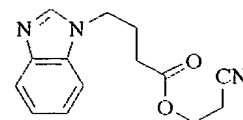
amine 49



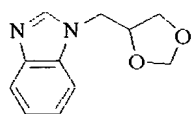
amine 50



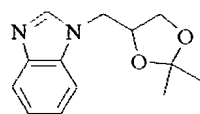
amine 51



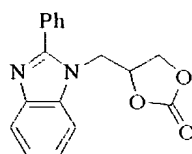
amine 52



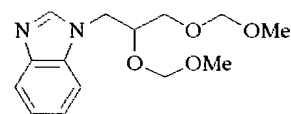
amine 53



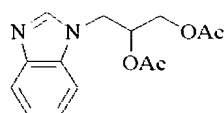
amine 54



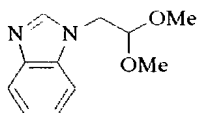
amine 55



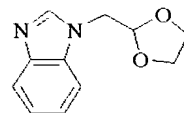
amine 56



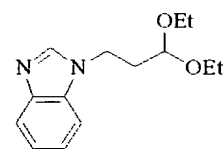
amine 57



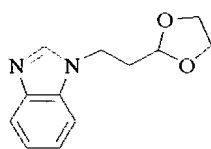
amine 58



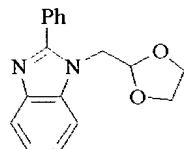
amine 59



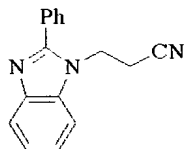
amine 60



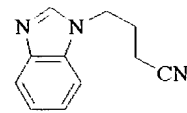
amine 61



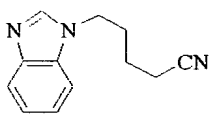
amine 62



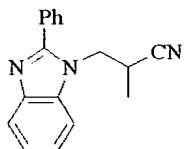
amine 63



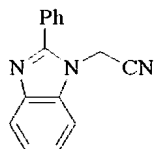
amine 64



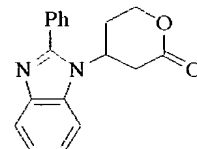
amine 65



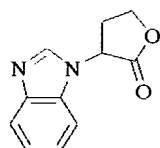
amine 66



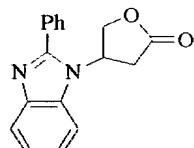
amine 67



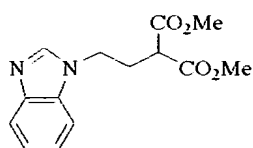
amine 68



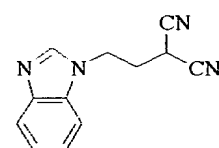
amine 69



amine 70



amine 71



amine 72

【0028】

本発明によれば、これらの分子内にベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物において、酸との速度論的親和性の高いエステル基、アセタール基又はシアノ基などの極性官能基を、最終的に酸を補足するベンズイミダゾール中のアミン窒素近傍の適当な位置に存在させることができ、発生酸の速や

かな補足を実現せしめ、これらの塩基性化合物を添加したフォトレジストにおける高解像性と広いフォーカスマージンを達成可能にするものと考えられる。また、一般式(1)における R^1 、 R^2 の可能な組み合わせの中から最適なものを選ぶことにより、塩基性度、酸の補足速度、レジスト中での拡散速度を適当に調節することができ、広範なレジストポリマー及び酸発生剤に適合した塩基性化合物添加剤を提供することが可能であると考えられる。

【0029】

本発明のレジスト材料は、特に

- (A) 上記塩基性化合物、
- (B) 有機溶剤、
- (C) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂

- (D) 酸発生剤、

必要により

- (E) 溶解阻止剤

を含む化学増幅ポジ型レジスト材料、あるいは

- (A) 上記塩基性化合物、
- (B) 有機溶剤、
- (C') アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂、

- (D) 酸発生剤、

- (F) 酸によって架橋する架橋剤

を含む化学増幅ネガ型レジスト材料であることが好ましい。

【0030】

本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、

1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン及びその混合溶剤が好ましく使用される。

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部（重量部、以下同じ）に対して200～3,000部、特に400～2,000部が好適である。

【0032】

本発明で使用される（C）成分又は（C'）成分のベースポリマーは、KrFエキシマレーザー用レジスト用としては、ポリヒドロキシスチレン（PHS）及びPHSとスチレン、（メタ）アクリル酸エステルその他重合性オレフィン化合物などとの共重合体、ArFエキシマレーザー用レジストとしては、（メタ）アクリル酸エステル系、シクロオレフィンと無水マレイン酸との交互共重合系及び更にビニルエーテル類又は（メタ）アクリル酸エステルを含む共重合系、ポリノルボルネン系、シクロオレフィン開環メタセシス重合系、F₂エキシマレーザー用として上記KrF、ArF用ポリマーのフッ素置換体が挙げられるが、これらの重合系ポリマーに限定されることはない。ベースポリマーは単独であるいは2

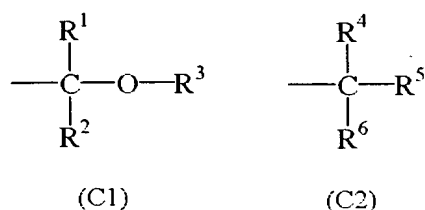
種以上混合して用いることができる。ポジ型レジストの場合、フェノールあるいはカルボキシル基あるいはフッ素化アルキルアルコールの水酸基を酸不安定基で置換することによって、未露光部の溶解速度を下げる場合が一般的である。

【0033】

ベースポリマーの酸不安定基は、種々選定されるが、特に下記式 (C1)、(C2) で示される炭素数 2～30 のアセタール基、炭素数 4～30 の三級アルキル基等であることが好ましい。

【0034】

【化16】



【0035】

上記式 (C1)、(C2) において R¹、R² は水素原子又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、R³、R⁴、R⁵、R⁶ は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基又は炭素数 7～10 のアラルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。また R¹ と R²、R¹ と R³、R² と R³、R⁴ と R⁵、R⁴ と R⁶、R⁵ と R⁶ はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

【0036】

上記式 (C1) で示されるアセタール基として具体的には、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、イソプロポキシメチル基、t-ブトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-メトキシブチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-エトキシブチル基、1-プロポキシエチル基、1-プロポキシプロピル基、1-プロポキシブチル基、1-シクロペンチルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、2-メトキシイソプロピル基、2-エトキシイソプロピル

基、1-フェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-フェノキシプロピル基、1-ベンジルオキシプロピル基、1-アダマンチルオキシエチル基、1-アダマンチルオキシプロピル基、2-テトラヒドロフリル基、2-テトラヒドロ-2H-ピラニル基、1-(2-シクロヘキサンカルボニルオキシエトキシ)エチル基、1-(2-シクロヘキサンカルボニルオキシエトキシ)プロピル基、1-[2-(1-アダマンチルカルボニルオキシ)エトキシ]エチル基、1-[2-(1-アダマンチルカルボニルオキシ)エトキシ]プロピル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0037】

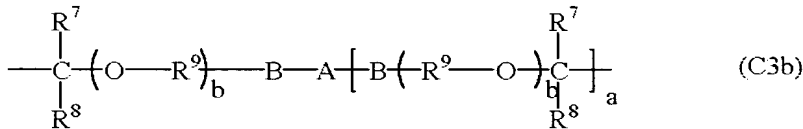
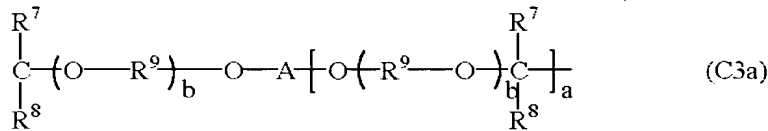
上記式(C2)で示される三級アルキル基として具体的には、t-ブチル基、t-ペンチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1-アダマンチル-1-メチルエチル基、1-メチル-1-(2-ノルボルニル)エチル基、1-メチル-1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(7-オキサナボルナン-2-イル)エチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-プロピルシクロペンチル基、1-シクロペンチルシクロペンチル基、1-シクロヘキシルシクロペンチル基、1-(2-テトラヒドロフリル)シクロペンチル基、1-(7-オキサナボルナン-2-イル)シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-シクロペンチルシクロヘキシル基、1-シクロヘキシルシクロヘキシル基、2-メチル-2-ノルボニル基、2-エチル-2-ノルボニル基、8-メチル-8-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デシル基、8-エチル-8-トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デシル基、3-メチル-3-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}, 1⁷, 1¹⁰]ドデシル基、3-エチル-3-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}, 1⁷, 1¹⁰]ドデシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、1-メチル-3-オキソ-1-シクロヘキシル基、1-メチル-1-(テトラヒドロフラン-2-イル)エチル基、5-ヒドロキシ-2-メチル-2-アダマンチル基、5-ヒドロキシ-2-エチル-2-アダマンチル基を例示できるが、これらに限定されない。

【0038】

また、ベース樹脂の水酸基の水素原子の1モル%以上が下記一般式(C3a)あるいは(C3b)で表される酸不安定基によって分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0039】

【化17】



【0040】

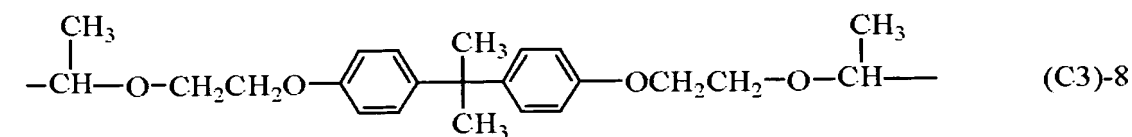
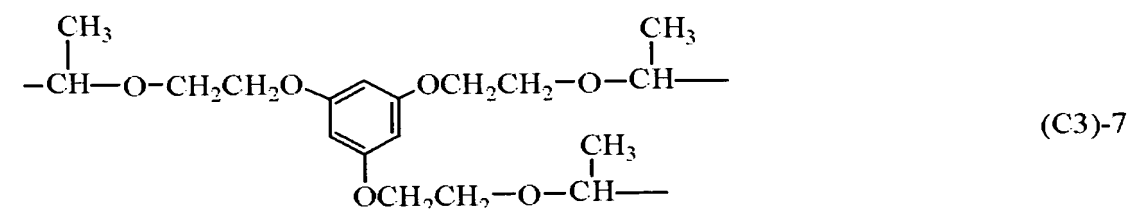
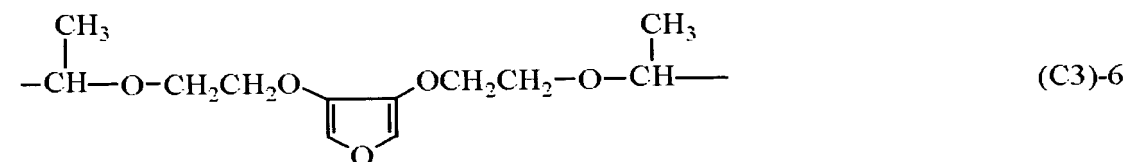
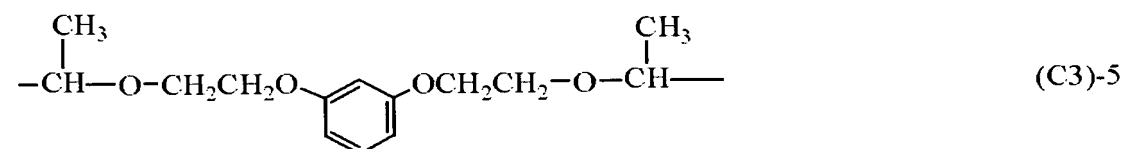
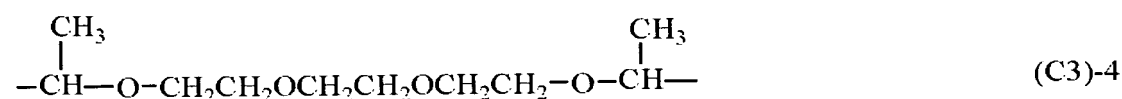
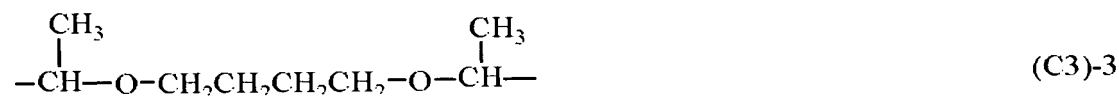
上記式中、 R^7 、 R^8 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を示す。 R^7 と R^8 は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^7 、 R^8 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^9 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 b は0又は1～10の整数である。 A は、 $a+1$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $\text{NHCONH}-$ を示す。 a は1～7の整数である。

【0041】

上記一般式(C3a)、(C3b)に示される架橋型アセタールは、具体的には下記式(C3)-1～(C3)-8が挙げられるが、これらに限定されない。

【0042】

【化18】



【0043】

ベースポリマーの重量平均分子量は、2,000～100,000とすることが好ましく、2,000に満たないと成膜性、解像性に劣る場合があり、100,000を超えると解像性に劣るか、あるいはパターン形成時に異物が発生する

場合がある。

【0044】

(D) 成分の酸発生剤として、本発明のレジスト材料には、高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物を含有することができる。

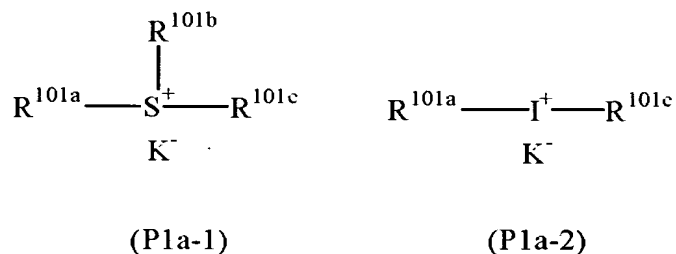
【0045】

本発明で使用される酸発生剤としては、

- i. 下記一般式 (P1a-1)、(P1a-2) 又は (P1b) のオニウム塩、
 - ii. 下記一般式 (P2) のジアゾメタン誘導体、
 - iii. 下記一般式 (P3) のグリオキシム誘導体、
 - iv. 下記一般式 (P4) のビススルホン誘導体、
 - v. 下記一般式 (P5) のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
 - vi. β-ケトスルホン酸誘導体、
 - vii. ジスルホン誘導体、
 - viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、
 - ix. スルホン酸エステル誘導体、
 - x. オキシムスルホン酸エステル
- 等が挙げられる。

【0046】

【化19】



(式中、R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、R^{101b}とR^{101c}とは環を形成してもよく、環を形成する場合に

は、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

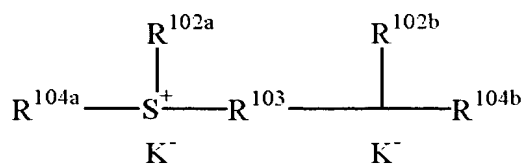
【 0 0 4 7 】

上記 R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1,

1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0048】

【化20】



(P1b)

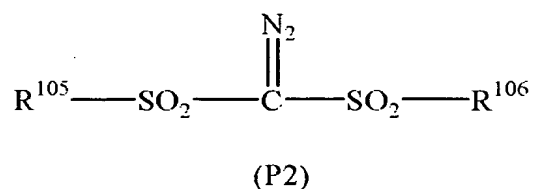
(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

【0049】

上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0050】

【化21】



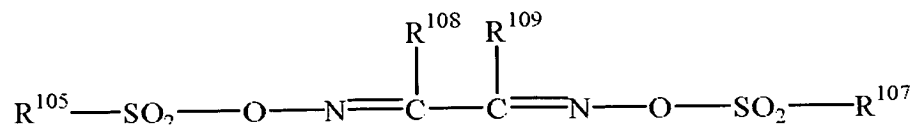
(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0051】

R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0052】

【化 2 2】



(P3)

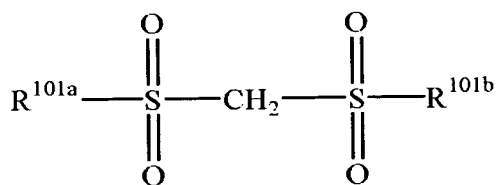
(式中、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

【0053】

R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0054】

【化 2 3】

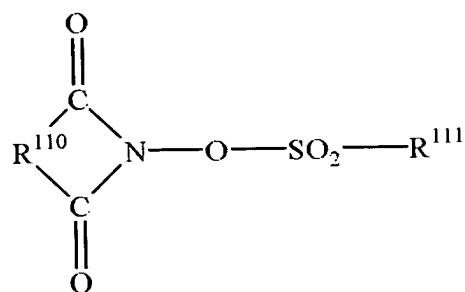


(P4)

(式中、R^{101a}、R^{101b}は上記と同様である。)

【0055】

【化 24】



(P5)

(式中、R¹¹⁰は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基又はフェニル基で置換されていてもよい。R¹¹¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基、炭素数3～5のヘテロ芳香族基又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0056】

ここで、R¹¹⁰のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2,3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1,2-ビニレン基、1-フェニル-1,2-ビニレン基、5-ノルボルネン-2,3-ジイル基等が挙げられる。R¹¹¹のアルキル基としては、R^{101a}～R^{101c}と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポ

キシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0057】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、p-tert-ブトキシフェニル基、p-アセチルフェニル基、p-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0058】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホ

ニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、エチレンビス [メチル (2-オキソシクロペンチル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩。

【0059】

ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1- (tert-

ーブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体。

【0060】

ビスーOー (pートルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (pートルエンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビスーOー (pートルエンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビスーOー (pートルエンスルホニル) - 2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビスーOー (pートルエンスルホニル) - 2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビスーOー (nーブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (nーブタンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビスーOー (nーブタンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビスーOー (nーブタンスルホニル) - 2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビスーOー (nーブタンスルホニル) - 2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビスーOー (メタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (トリフルオロメタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (tertーブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (パーフルオロオクタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (シクロヘキサンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (ベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (pーフルオロベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (p-tertーブチルベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (キシレンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビスーOー (カンファースルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体。

【0061】

ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビスーpートルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体。

2-シクロヘキシルカルボニル-2- (pートルエンスルホニル) プロパン、

2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体。

p-トルエンスルホン酸 2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸 2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体。

1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体。

【0062】

N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシー-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシー-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタ

ルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-ト

ルエンズルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

【0063】

また、オキシムスルホン酸エステルとしては、米国特許第6004724号明細書記載のオキシムスルホネート、特に(5-(4-トルエンズルホニル)オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-(10-カンファースルホニル)オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)フェニルアセトニトリル、(5-(4-トルエンズルホニル)オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)(2-メチルフェニル)アセトニトリル、(5-(10-カンファースルホニル)オキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)(2-メチルフェニル)アセトニトリル、(5-n-オクタンスルホニルオキシミノ-5H-チオフェン-2-イリデン)(2-メチルフェニル)アセトニトリル等が挙げられる。

【0064】

また、米国特許第6261738号明細書、特開2000-314956号記載のオキシムスルホネート、特に、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(1-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-フェニル-エタノンオキシム-O-(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(メチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2-メチルフェニル

) -エタノンオキシム-O- (10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4-ジメチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4-ジメチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (1-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4-ジメチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (2-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (1-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (2-ナフチルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メトキシフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メチルチオフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (3, 4-ジメトキシフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-フェニル-ブタノンオキシム-O- (10-カンホリルスルホナート)、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル) -エタノンオキシム-O-10-カンホリルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル) -エタノンオキシム-O- (4-メトキシフェニル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル) -エタノンオキシム-O- (1-ナフチル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル) -エタノンオキシム-O- (2-ナフチル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (フェニル) -エタノンオキシム-O- (2, 4, 6-トリメチルフェニル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (10-カンホリル) スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (4-メチルフェニル) -エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1- (2-メチルフェニル) -エタノンオキシム-O- (10-カンホリル) スルホナート、2, 2

、2-トリフルオロ-1-(2,4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(1-ナフチル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(2,4-ジメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(2,4,6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(10-カンホリル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(2,4,6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(1-ナフチル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(2,4,6-トリメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(3,4-ジメトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-メチルフェニル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-ドデシルフェニル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メトキシフェニル)-エタノンオキシム-O-オクチルスルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-メトキシフェニル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(4-ドデシルフェニル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-オクチルスルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-チオメチルフェニル)-エタノンオキシム-O-(2-ナフチル)スルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(2-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-メチルフェニル)-エタノンオキシム-O-フェニルスルホナート、2,2,2-トリフルオロ-1-(4-クロロフェニル)-エタノンオキシム-O-フェニルスルホナート、2,2,3,3,4,4,

4-ヘプタフルオロ-1-(フェニル)-ブタノンオキシム-O-(10-カン
ホルル)スルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-ナフチル-エタノンオ
キシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-
エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-
[4-ベンジルフェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2,
2, 2-トリフルオロ-1-[4-(フェニル-1, 4-ジオキサブト-1-
イル)フェニル]-エタノンオキシム-O-メチルスルホナート、2, 2, 2-
トリフルオロ-1-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、
2, 2, 2-トリフルオロ-2-ナフチル-エタノンオキシム-O-プロピルス
ルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルフェニル]-エタ
ノンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[
4-メチルスルホニルフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナ
ート、1, 3-ビス[1-(4-フェノキシフェニル)-2, 2, 2-トリフルオ
ロエタノンオキシム-O-スルホニル]フェニル、2, 2, 2-トリフルオロ-
1-[4-メチルスルホニルオキシフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピ
ルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-メチルカルボニルオキ
シフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-ト
リフルオロ-1-[6H, 7H-5, 8-ジオキソナフト-2-イル]-エタノ
ンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4
-メトキシカルボニルメトキシフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルス
ルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-(メトキシカルボニル)-
(4-アミノ-1-オキサ-ペンタ-1-イル)-フェニル]-エタノンオキシ
ム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[3, 5-ジ
メチル-4-エトキシフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナ
ート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[4-ベンジルオキシフェニル]-エタノ
ンオキシム-O-プロピルスルホナート、2, 2, 2-トリフルオロ-1-[2
-チオフェニル]-エタノンオキシム-O-プロピルスルホナート、及び2, 2
, 2-トリフルオロ-1-[1-ジオキサ-チオフェン-2-イル]-エタノ
ンオキシム-O-プロピルスルホナートである。

【0065】

更に、特開平9-95479号公報、特開平9-230588号公報あるいは文中の従来技術として記載のオキシムスルホネート α - (p-トルエンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4-クロロフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2-チエニルアセトニトリル、 α - (4-ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル、 α - [(4-トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4-メトキシフェニル] アセトニトリル、 α - (トシルオキシイミノ) - 3-チエニルアセトニトリル、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (n-ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロペンテニルアセトニトリル、 α - (エチルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (イソプロピルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 α - (n-ブチルスルホニルオキシイミノ) - 1-シクロヘキセニルアセトニトリル等が挙げられる。

【0066】

また、ビスオキシムスルホネートとして特開平9-208554号公報記載の化合物、特にビス (α - (4-トルエンスルホニルオキシイミノ) - p-フェ

ニレンジアセトニトリル、ビス (α - (ベンゼンスルホニルオキシ) イミノ) -
 p-フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (メタンスルホニルオキシ) イミ
 ノ) - p-フェニレンジアセトニトリルビス (α - (ブタンスルホニルオキシ)
 イミノ) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (10-カンファース
 ルホニルオキシ) イミノ) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (4
 -トルエンズルホニルオキシ) イミノ) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビ
 ス (α - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) イミノ) - p-フェニレンジ
 アセトニトリル、ビス (α - (4-メトキシベンゼンスルホニルオキシ) イミノ
) - p-フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (4-トルエンズルホニルオ
 キシ) イミノ) - m-フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (ベンゼンスル
 ホニルオキシ) イミノ) - m-フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (メタ
 ンスルホニルオキシ) イミノ) - m-フェニレンジアセトニトリルビス (α - (ブ
 タンスルホニルオキシ) イミノ) - m-フェニレンジアセトニトリル、ビス (α -
 (10-カンファースルホニルオキシ) イミノ) - m-フェニレンジアセト
 ニトリル、ビス (α - (4-トルエンズルホニルオキシ) イミノ) - m-フェニ
 レンジアセトニトリル、ビス (α - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) イ
 ミノ) - m-フェニレンジアセトニトリル、ビス (α - (4-メトキシベンゼン
 スルホニルオキシ) イミノ) - m-フェニレンジアセトニトリル等が挙げられる
 。

【0067】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることが
 できる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキ
 シム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロ
 ファイルの微調整を行うことが可能である。

【0068】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して好ましくは0.1～50部
 、より好ましくは0.5～40部である。0.1部より少ないと露光時の酸発生
 量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透
 過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0069】

次に、(E)成分としての溶解阻止剤としては、重量平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0070】

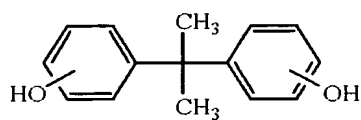
なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

【0071】

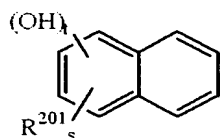
この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0072】

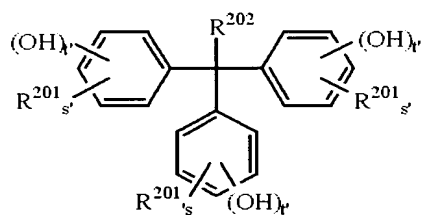
【化 25】



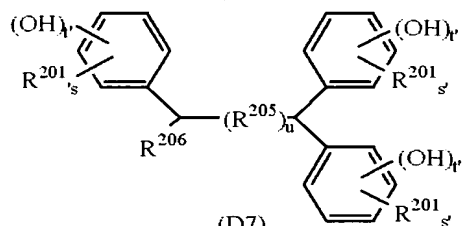
(D1)



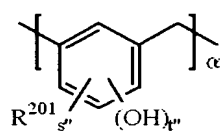
(D3)



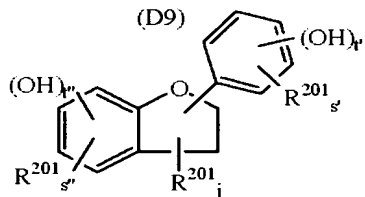
(D5)



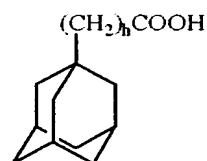
(D7)



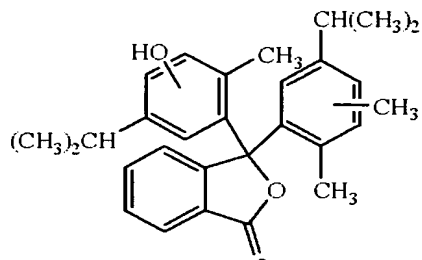
(D9)



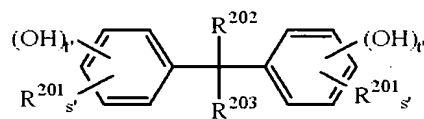
(D11)



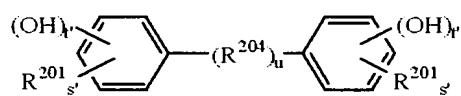
(D13)



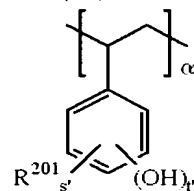
(D2)



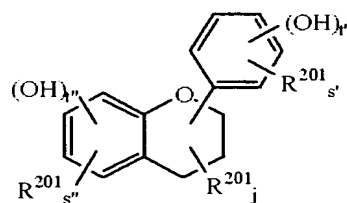
(D4)



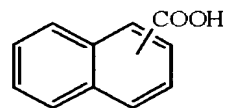
(D6)



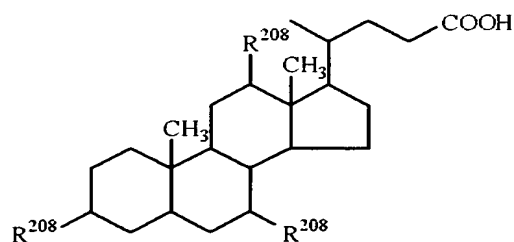
(D8)



(D10)



(D12)



(D14)

【0073】

(但し、式中 R^{201} 、 R^{202} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{203} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{207})_hCOOH$ を示す。 R^{204} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{205} が炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{206} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{207} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{208} は水素原子又は水酸基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

【0074】

なお、上記化合物の重量平均分子量は100～1,000、好ましくは150～800である。

【0075】

溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂100重量部に対して0～50重量部、好ましくは5～50重量部、より好ましくは10～30重量部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が少ないと解像性の向上がない場合があり、多すぎるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

【0076】

(F) 成分としての架橋剤として、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ置換グリコウリル誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が好適に用いられる。例えば、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及び

テトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び非置換ビスーヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール製化合物とエピクロロヒドリン等の縮合物が挙げられる。

【0077】

特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチルビスフェノールA、及び1, 4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。

【0078】

添加量は任意であるが、レジスト材料中のベース樹脂100重量部に対して1～25重量部、好ましくは5～20重量部である。これらは単独でも2種以上併用して添加してもよい。

【0079】

また、本発明の塩基性化合物以外に、従来から用いられている塩基性化合物を1種あるいは2種以上併用することもできる。大別すると第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0080】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルア

ミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0081】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、

1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体 (例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体 (例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体 (例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体 (例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体 (例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体 (例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体 (例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0082】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体 (例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、

グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン) 等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル) モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル) ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル) ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル) フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0083】

更に、下記一般式 (B 1) で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を配合することもできる。

更に、下記一般式 (B) - 1 で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。

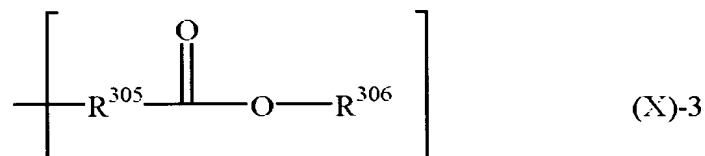
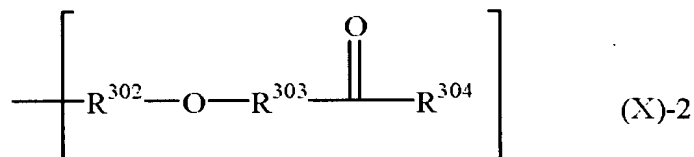
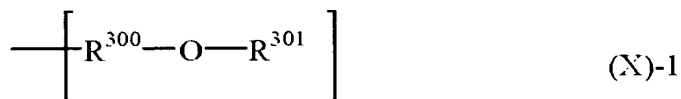
【0084】



上記式中、 $n = 1, 2$ 又は 3 である。側鎖 X は同一でも異なってもよく、下記一般式 (X) - 1 ~ (X) - 3 で表すことができる。側鎖 Y は同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシ基を含んでもよい。また、 X 同士が結合して環を形成してもよい。

【0085】

【化26】



【0086】

上記式中、 R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} は炭素数 $1 \sim 4$ の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^{301} 、 R^{304} は水素原子又は炭素数 $1 \sim 20$ の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基又はラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。

【0087】

R^{303} は単結合、炭素数 $1 \sim 4$ の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^{306} は炭素数 $1 \sim 20$ の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基又はラクトン環を 1 あるいは複数含んでもよい。

【0088】

上記一般式 (B) - 1 で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス (2-メトキシメトキシエチル) アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシメトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシプロポキシ) エチル} アミン、トリス [2- {2- (2-ヒドロキシエトキシ) エトキシ} エチル] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ [8. 8. 8] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6、トリス (2-フォルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-アセトキシエチル) アミン、トリス (2-プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2-ブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2-イソブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2-バレリルオキシエチル) アミン、トリス (2-ピバロイルオキシエチル) アミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (アセトキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2-メトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2- (2-オキソプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2- (メトキシカルボニルメチル) オキシエチル] アミン、トリス [2- (tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2- (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス (2-メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2-エトキシカルボニルエチル) アミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N

, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-ヒドロキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- [(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (4-ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (4-ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (2-ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-メトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-ヒドロキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-アセトキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-メトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチル]

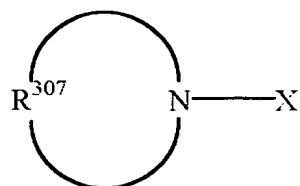
アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0089】

更に、下記一般式(B)-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0090】

【化27】



(B)-2

(式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷は炭素数2～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでもよい。)

【0091】

上記一般式(B)-2は具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル

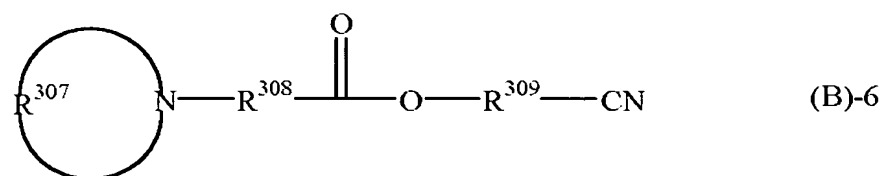
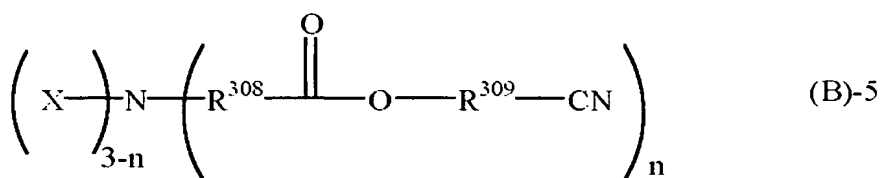
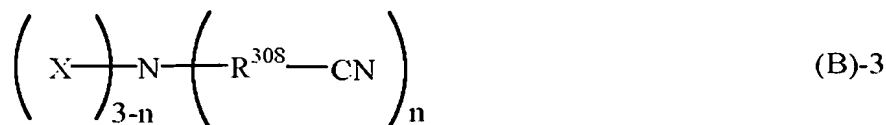
、メトキシ酢酸 2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(*t*-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸 2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸 2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸 2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸 2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α -(1-ピロリジニル)メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸 2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0092】

更に、下記一般式 (B) - 3 ~ (B) - 6 で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0093】

【化 28】



(式中、X、R³⁰⁷、nは前述の通り、R³⁰⁸、R³⁰⁹は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【0094】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒド

ロキシエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - テトラヒドロフルフリル - 3 - アミノプロピオノニトリル、N, N - ビス (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - アセトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス (2 - メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス [2 - (メトキシメトキシ) エチル] アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - シアノメチル - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (シアノメチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] アミノアセトニトリル、N - (シアノメチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) アミノアセトニトリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (シアノメチル) アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル) アミノアセトニトリル、N, N - ビス (シアノメチル) アミノアセトニトリル、1 - ピロリジンプロピオノニトリル、1 - ピペ

リジンプロピオニトリル、4-モルホリンプロピオニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピペリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピペリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピペリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

【0095】

これら塩基性化合物の配合量は、ベース樹脂100部に対し0~2部、特に0~1部が好ましい。

【0096】

本発明のレジスト材料には、上記の各成分の他に、必要に応じて界面活性剤、酸性化合物などを配合することもできる。

本発明のレジスト材料を用いてパターンを形成する方法としては、常法が採用し得、

- (1) 上記化学増幅レジスト材料を基板上に塗布する工程、
- (2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下、特に25

0 nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程、

(3) 加熱処理した後、現像液を用いて現象する工程
を採用することができる。

【0097】

なお、本発明の塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001～2部、特に0.01～1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0098】

一般式(1)～(7)で示される本発明のベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物は、化合物の構造に応じて最適な方法を選択して製造するのが好ましい。具体的にはベンズイミダゾール化合物のN-アルキル化反応を用いる方法、もしくはN上にヒドロシアルキル置換基をもつベンズイミダゾール化合物のO-アシル化もしくはO-アルキル化反応を用いる方法を例示できるが、これらの方法に限定されない。

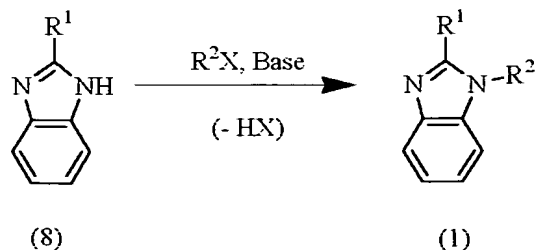
【0099】

以下、詳しく説明する。

まず第1の方法として、イミダゾール類のN-アルキル化反応による製造法が挙げられ、この方法は基本的には一般式(1)～(7)のすべてについて対応する塩基性化合物合成への適用が可能である。

【0100】

【化29】



(式中、R¹は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、あるいは炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。R²は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状の極性官能基を有するア

ルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基又はシアノ基を一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基又はカーボネート基を一つ以上含んでいてもよい。Xはハロゲン原子、p-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、水酸基などの脱離基を表す)

【0101】

アルキル化剤である R^2X の使用量はベンズイミダゾール化合物 (8) 1 モルに対し、0.3~10 モル、特に0.5~2 モルとすることが望ましい。反応は無溶媒又は溶媒中で行う。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジグリムなどのエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエチレンなどの塩素系溶媒類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン極性溶媒類、ギ酸、酢酸などのカルボン酸類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、2-ブタノンなどのケトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、ピリジン、トリエチルアミンなどのアミン類、水の中から反応条件により選択して単独又は混合して用いることができる。反応温度は反応速度に応じて0℃から溶媒の還流温度までの範囲で選択する。反応に用いる塩基としてはピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、イミダゾールなどのアミン類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドなどのアルコキシ金属類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムなどの炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの水酸化物類、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属水素化物類、ブチルリチウム、エチルマグネシウムブロミドなどの有機金属類、リチウムジイソプロピルアミドなどの金属アミド類の中から反応条件により選択して単独又は混合して用いることができる。塩基の使用量はベンズイミダゾール化合物 (8) 1 モルに対し、0.3~10 モル、特

に1～5モルとすることが望ましい。反応には反応速度向上のために触媒としてヨウ化ナトリウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウムなどのヨウ化物、臭化ナトリウム、臭化リチウム、臭化テトラブチルアンモニウムなどの臭化物を加えてもよい。触媒を加える場合の添加量はベンズイミダゾール化合物(8)1モルに対し、0.001～2モル、特に0.005～0.5モルとすることが望ましい。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)や薄層クロマトグラフィー(TLC)により反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.5～100時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により目的の極性官能基含有ベンズイミダゾール化合物(1)を得る。必要があれば化合物(1)は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶などの常法により精製することができる。あるいは水系後処理(aqueous work-up)を行わず、反応で生じた塩をろ別後又は反応液を直接精製にかけることが可能な場合もある。

【0102】

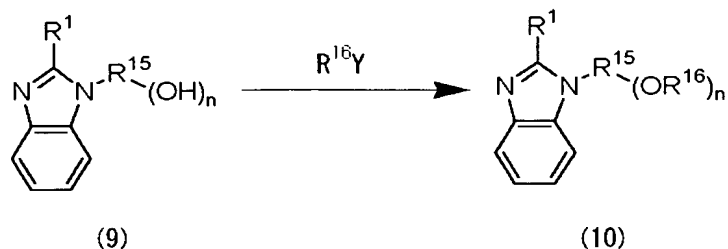
目的物の構造によっては、この他、アクリル酸エステル、アクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和カルボニル化合物類へのベンズイミダゾール化合物の付加反応によっても目的の極性官能基含有ベンズイミダゾール化合物(1)を得ることが可能な場合がある。

【0103】

第2の方法として、N上にヒドロキシアルキル置換基をもつベンズイミダゾール化合物のO-アシル化もしくはO-アルキル化反応を用いる製造法を挙げることができる。この方法は特に一般式(2)、(4)、(5)で示される塩基性化合物の製造に効果的である。

【0104】

【化 30】



(R^1 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、あるいは炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基である。 R^{15} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の $n+1$ 価の炭化水素基である。 R^{16} はアシル基又は1-アルコキシアルキル基である。 Y はハロゲン原子、アルキル又はアリールスルホニルオキシ基、水酸基、アシルオキシ基、フェノキシ基、アルコキシ基などの脱離基を表す。 $n=1$ 又は2である。)

【0105】

上記式中、一般式(10)で示される化合物は、 $n=1$ 、 R^{16} =アシル基である場合は前記一般式(2)、 $n=1$ 、 R^{16} =1-アルコキシアルキル基である場合は前記一般式(5)、 $n=2$ である場合は前記一般式(4)にそれぞれ対応する構造である。

【0106】

反応は前述の方法もしくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール、オキセタンなどの環状エーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類などへのベンズイミダゾール化合物の付加反応により製造したN-(ヒドロキシアルキル)ベンズイミダゾール化合物(9)に対してアルキル化剤もしくはアシル化剤である R^{16}Y を作用させることにより目的の極性官能基含有ベンズイミダゾール化合物(10)を得る。

【0107】

R^{16} がアシル基の場合、具体的には R^{16}Y としてギ酸、ギ酸酢酸混合無水物、無水酢酸、酢酸クロリド、無水プロピオン酸、プロピオン酸クロリド、酪酸クロリド、イソ酪酸クロリド、吉草酸クロリド、ピバル酸クロリド、メトキシ酢酸クロリド、アセトキシ酢酸クロリド、ピロカルボン酸ジ t-ブチル、酢酸フェニル

、酢酸p-ニトロフェニル、酢酸2, 4, 6-トリクロロフェニルを例示でき、 R^{16} が1-アルコシアルキル基の場合、具体的には $R^{16}Y$ として、メトキシメチルクロリド、(2-メトキシエトキシ)メチルクロリド、(2-メチルチオエトキシ)メチルクロリド、1-クロロ-1-エトキシエタン、1-クロロ-1-エトキシプロパン、1-クロロ-1-プロポキシエタン、2-クロロテトラヒドロフラン、2-クロロ-2H-テトラヒドロピランを例示できるが、これらに限定されない。 $R^{16}Y$ の使用量はN-(ヒドロシアルキル)ベンズイミダゾール化合物(9)1モルに対し、 $n=1$ である場合には0.5~5.0モル、特に1.0~2.5モルとすることが望ましく、 $n=2$ である場合には1.0~10モル、特に2.0~5.0モルとすることが望ましい。反応は無溶媒又は溶媒中で行う。溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジグリムなどのエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエチレンなどの塩素系溶媒類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン極性溶媒類、ギ酸、酢酸などのカルボン酸類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、2-ブタノンなどのケトン類、アセトニトリルなどのニトリル類、ピリジン、トリエチルアミンなどのアミン類、メタノール、エタノール、2-プロパノール、t-ブチルアルコールなどのアルコール類、水の中から反応条件により選択して単独又は混合して用いることができる。反応を促進するために塩基性化合物を加えてもよく、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、重曹、水素化ナトリウム、水素化カルシウム、カリウムt-ブトキシド、リチウムt-ブトキシドなどのアルカリ又はアルカリ土類金属の塩類、n-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド、ブロモマグネシウムジイソプロピルアミドなどの有機金属類、ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、4-ジメチルアミノピリジンなどの有機アミン類を例示できるが、これらに限定されない。

【0108】

塩基性化合物は単独あるいは2種類以上を混合して用いることができ、使用量は $R^{16}Y$ 1モルに対し、0.8～10モル、特に0.9～3.0モル用いることが好ましい。反応温度は -70°C から溶媒の還流温度までの範囲で選択できるが、特に 0°C ～ 50°C の範囲で行うことが好ましい。 R^{16} =アシル基、 Y =アルコキシ基である場合は $R^{16}Y$ はカルボン酸エステル化合物であり、本反応はエステル交換反応である。この場合、反応触媒として上記塩基性化合物を $R^{16}Y$ 1モルに対し、0.001～5.0モル、特に0.005～0.5モル用い、反応により生成するアルコール($Y-H$)を留去しながら反応することが好ましい。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)や薄層クロマトグラフィー(TLC)により反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.2～20時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により目的の極性官能基含有ベンズイミダゾール化合物(10)を得る。必要があれば化合物(10)は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶などの常法により精製することができる。あるいは水系後処理(aqueous work-up)を行わず、反応で生じた塩をろ別後又は反応液を直接精製にかけることが可能な場合もある。

【0109】

【発明の効果】

本発明のベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物を配合して調製したレジスト材料は、解像性、フォーカスマージンに優れ、電子線や遠紫外線を用いた微細加工に有用である。KrFレジスト、ArFレジスト、 F_2 レジスト、EBレジストにおいて高い配合効果を与え、超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0110】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

本発明の塩基化合物を以下に示す方法で合成した。

【0111】

【合成例 1】酢酸 2- (1H-ベンズイミダゾール-1-イル) エチル (amine 2) の合成

ベンズイミダゾール 118 g、エチレンオキシド 48.5 g、N, N-ジメチルアセトアミド 400 g の混合物をオートクレーブ中で 100℃、16 時間加熱攪拌した。溶媒を減圧留去し、粗 2- (1H-ベンズイミダゾール-1-イル) エタノールを得た。

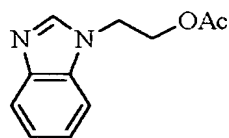
得られた粗 2- (1H-ベンズイミダゾール-1-イル) エタノールとピリジン 500 g の混合物に無水酢酸 122 g を滴下し、窒素雰囲気下 20℃ で 10 時間攪拌した。通常の水系後処理の後、減圧蒸留により精製を行い、酢酸 2- (1H-ベンズイミダゾール-1-イル) エチル 165 g を得た (沸点 145℃/27 Pa、収率 87%)。

IR (薄膜) : $\nu = 3089, 3056, 2954, 1741, 1616, 1496, 1459, 1442, 1369, 1332, 1288, 1232, 1207, 1049, 767, 746 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz in CDCl_3) : $\delta = 2.00$ (3H, s), 4.37-4.43 (4H, m), 7.26-7.33 (2H, m), 7.40 (1H, br. d, $J = 7.6 \text{ Hz}$), 7.81 (1H, br. d, $J = 7.6 \text{ Hz}$), 7.92 (1H, s).

【0112】

【化 31】



amine 2

【0113】

【合成例 2】酢酸 2- (2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル) エチル (amine 4) の合成

ベンズイミダゾールの代わりに 2-フェニルベンズイミダゾールを同モル使用し、カラムクロマトグラフィーにより精製を行った以外は合成例 1 と同様の方法

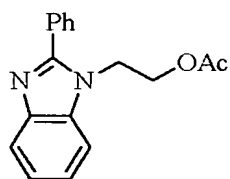
で酢酸 2-(2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル) エチルを合成した(収率 80%)。

IR (薄膜): $\nu = 2968, 2960, 1729, 1612, 1523, 1473, 1457, 1448, 1436, 1388, 1365, 1355, 1330, 1284, 1272, 1247, 1228, 1166, 1122, 1076, 1047, 1024, 917, 775, 748, 698 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz in CDCl_3): $\delta = 1.86$ (3H, s), 4.35 (2H, t, $J = 5.7 \text{ Hz}$), 4.51 (2H, t, $J = 5.7 \text{ Hz}$), 7.31-7.34 (2H, m), 7.46 (1H, m), 7.51-7.54 (3H, m), 7.73-7.74 (2H, m), 7.83 (1H, m).

【0114】

【化 32】



amine 4

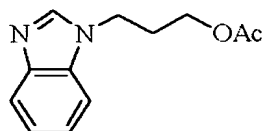
【0115】

〔合成例 3〕酢酸 3-(1H-ベンズイミダゾール-1-イル) プロピル (amine 5) の合成

ベンズイミダゾール 118 g、酢酸 3-ブロモプロピル 181 g、トリエチルアミン 111 g、ヨウ化ナトリウム 2 g、N,N-ジメチルホルムアミド 500 g の混合物を窒素雰囲気下 80℃、16 時間加熱攪拌した。通常の水系後処理の後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、酢酸 3-(1H-ベンズイミダゾール-1-イル) プロピルを得た(収率 70%)。

【0116】

【化 3 3】



amine 5

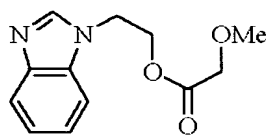
【0117】

〔合成例 4〕 メトキシ酢酸 2-（1H-ベンズイミダゾール-1-イル）エチル（amine 16）の合成

合成例 1 と同様にして調製した粗 2-（1H-ベンズイミダゾール-1-イル）エタノール、メトキシ酢酸メチル 156 g、ナトリウムメトキシド 3.0 g、ジグリム 200 g の混合物を、反応により生成するメタノールを留去しながら窒素雰囲気下 20 時間加熱還流した。溶媒を減圧留去後、通常の水系後処理、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、メトキシ酢酸 2-（1H-ベンズイミダゾール-1-イル）エチルを得た（収率 65%）。

【0118】

【化 3 4】



amine 16

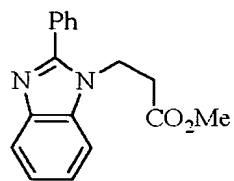
【0119】

〔合成例 5〕 3-（2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル）プロピオン酸メチル（amine 26）の合成

2-フェニルベンズイミダゾール 194 g、アクリル酸メチル 103 g、メタノール 500 g の混合物を 60℃、100 時間加熱撹拌した。溶媒を減圧留去後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、3-（2-フェニル-1H-ベンズイミダゾール-1-イル）プロピオン酸メチルを得た（収率 60%）。

【0120】

【化 3 5】



amine 26

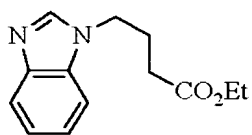
【0 1 2 1】

【合成例 6】 4-（1H-ベンズイミダゾール-1-イル）ブタン酸エチル（amine 29）の合成

酢酸 3-ブロモプロピルの代わりに 4-ブロモブタン酸エチルを同モル用いた以外は合成例 3 と同様の方法で 4-（1H-ベンズイミダゾール-1-イル）ブタン酸エチルを合成した（収率 82%）。

【0 1 2 2】

【化 3 6】



amine 29

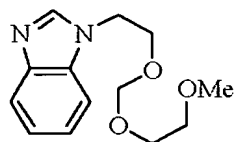
【0 1 2 3】

【合成例 7】 1-〔2-〔（2-メトキシエトキシ）メトキシ〕エチル〕1H-ベンズイミダゾール（amine 34）の合成

酢酸 3-ブロモプロピルの代わりに同モルの 1-ブロモ-2-〔（2-メトキシエトキシ）メトキシ〕エタンを使用した以外は合成例 3 と同様の方法で 1-〔2-〔（2-メトキシエトキシ）メトキシ〕エチル〕1H-ベンズイミダゾールを合成した（収率 74%）。

【0 1 2 4】

【化 37】



amine 34

【0125】

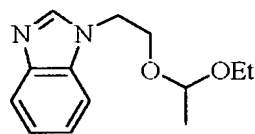
【合成例 8】 1-[2-(1-エトキシエトキシ)エチル] 1H-ベンズイミダゾール (amine 38) の合成

酢酸 3-ブロモプロピルの代わりに同モルの 2-ブロモ-1-(1-エトキシエトキシ)エタンを使用した以外は合成例 3 と同様の方法で 1-[2-(1-エトキシエトキシ)エチル] 1H-ベンズイミダゾールを合成した (収率 55%)

。

【0126】

【化 38】



amine 38

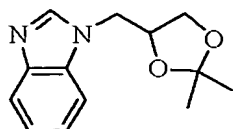
【0127】

【合成例 9】 1-[(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル] 1H-ベンズイミダゾール (amine 54) の合成

酢酸 3-ブロモプロピルの代わりに同モルの 4-ブロモメチル-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサランを使用した以外は合成例 3 と同様の方法で 1-[(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチル] 1H-ベンズイミダゾールを合成した (収率 80%)。

【0128】

【化 3 9】



amine 54

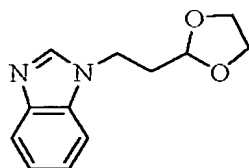
【0 1 2 9】

【合成例 1 0】 1 - [2 - (1 , 3 - ジオキソラン - 2 - イル) エチル] 1 H - ベンズイミダゾール (a m i n e 6 1) の合成

酢酸 3 - ブロモプロピルの代わりに同モルの 2 - (2 - ブロモエチル) - 1 , 3 - ジオキソランを使用した以外は合成例 3 と同様の方法で 1 - [2 - (1 , 3 - ジオキソラン - 2 - イル) エチル] 1 H - ベンズイミダゾールを合成した (収率 7 8 %) 。

【0 1 3 0】

【化 4 0】



amine 61

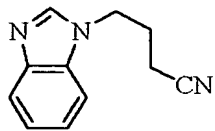
【0 1 3 1】

【合成例 1 1】 4 - (1 H - ベンズイミダゾール - 1 - イル) ブチロニトリル (a m i n e 6 4) の合成

酢酸 3 - ブロモプロピルの代わりに同モルの 4 - ブロモブチロニトリルを使用した以外は合成例 3 と同様の方法で 4 - (1 H - ベンズイミダゾール - 1 - イル) ブチロニトリルを合成した (収率 8 3 %) 。

【0 1 3 2】

【化 4 1】



amine 64

【0133】

レジスト評価例

ポリマー、酸発生剤、塩基、溶解阻止剤、架橋剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）と乳酸エチル（EL）の重量比70：30比率の混合溶媒に溶解させ、0.1 μm サイズのテフロン（登録商標）フィルターで濾過することによってレジスト溶液を調製した。

次に、得られたレジスト液を、シリコンウエハーにDUV-30（日産化学製）を55 nmの膜厚で成膜して、KrF光（248 nm）で反射率を1%以下に抑えた基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを550 nmの厚さにした。

これをエキシマレーザーステッパー（（株）ニコン製、商品名：NSR-S202A，NA-0.6、 σ 0.75、2/3輪帯照明）を用いて露光量とフォーカスを変化させながら露光し、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、パターンを得た。

【0134】

得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表1，2に示す。

評価方法：

0.16 μm のラインアンドスペースを1：1で解像する露光量を最適露光量（Eop）として、この時のフォーカスマージンを求めた。フォーカスマージンの定義は、パターンの膜減りがないことと、寸法が、0.16 $\mu\text{m} \pm 10\%$ の寸法内であることとした。

【0135】

【表 1】

	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤/架橋 剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	フォーカスマージン (μ m)
実施例	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine2 (0.12)	—	38	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine4 (0.17)	—	39	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine5 (0.12)	—	41	0.9
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine16 (0.14)	—	42	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine26 (0.17)	—	39	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine29 (0.12)	—	41	1.2
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine34 (0.14)	—	40	0.9
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine38 (0.14)	—	41	1.1
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine54 (0.12)	—	40	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine61 (0.14)	—	39	1.0
	Polymer5 (100)	PAG3 (2)	Amine64 (0.10)	—	38	1.2
	Polymer1 (100)	PAG5 (2)	Amine2 (0.12)	—	45	0.9
	Polymer2 (100)	PAG5 (2)	Amine2 (0.12)	—	49	0.9
	Polymer3 (100)	PAG5 (2)	Amine2 (0.12)	—	47	1.1
	Polymer3 (100)	PAG4 (2)	Amine2 (0.12)	—	47	1.0
	Polymer4 (100)	PAG2 (2)	Amine2 (0.12)	Crosslinker (15)	31	0.8
	Polymer6 (100)	PAG1 (2)	Amine2 (0.12)	—	45	0.9
	Polymer7 (100)	PAG1 (2)	Amine2 (0.12)	—	47	1.0
	Polymer8 (100)	PAG1 (2)	Amine2 (0.12)	—	42	0.9
	Polymer9 (100)	PAG1 (2)	Amine2 (0.12)	—	39	0.8
	Polymer10 (100)	PAG1 (2)	Amine2 (0.12)	—	46	0.9
	Polymer11 (100)	PAG1 (2)	Amine2 (0.12)	—	42	0.9
	Polymer12 (100)	PAG4 (2)	Amine2 (0.12)	—	46	0.8
	Polymer13 (100)	PAG1 (2)	Amine2 (0.12)	—	45	0.9
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	Amine2 (0.12)	DRI (20)	30	1.0

【0136】

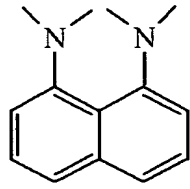
【表 2】

	ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤／架橋剤 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	フォーカスマージン (μm)
比較例	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	—	—	8	0.2
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン (0.2)	—	35	0.4
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	DBN (0.1)	—	34	0.4
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	DBU (0.1)	—	32	0.5
	Polymer1 (100)	PAG5 (2)	DBN (0.1)	—	52	0.2
	Polymer2 (100)	PAG5 (2)	DBN (0.1)	—	62	0.5
	Polymer3 (100)	PAG5 (2)	DBN (0.1)	—	51	0.3
	Polymer3 (100)	PAG4 (2)	DBN (0.1)	—	51	0.2
	Polymer4 (100)	PAG2 (2)	DBN (0.1)	Crosslinker1 (15)	33	0.3
	Polymer6 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	46	0.6
	Polymer7 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	48	0.6
	Polymer8 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	42	0.6
	Polymer9 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	45	0.4
	Polymer10 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	48	0.3
	Polymer11 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	42	0.4
	Polymer12 (100)	PAG4 (2)	DBN (0.1)	—	46	0.2
	Polymer13 (100)	PAG1 (2)	DBN (0.1)	—	45	0.3
	Polymer5 (100)	PAG2 (2)	DBN (0.1)	DRI1 (20)	29	0.3

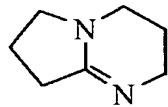
【0137】

【化 4 2】

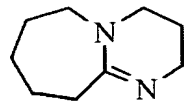
1,8-ビス (ジメチルアミノ) ナフタレン



DBN: 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

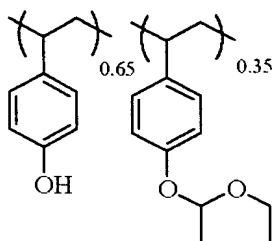


DBU: 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

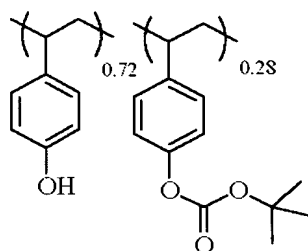


【 0 1 3 8 】

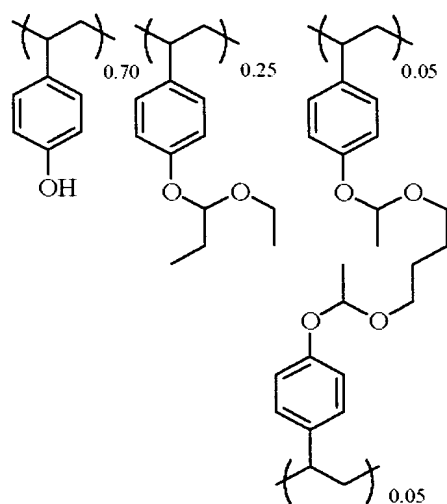
【化 4 3】



Polymer1
Mw 10,000
Mw/Mn 1.10



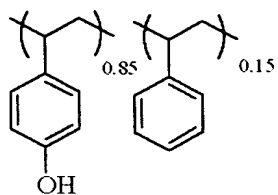
Polymer2
Mw 10,000
Mw/Mn 1.10



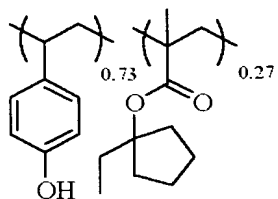
Polymer3
Mw 16,000
Mw/Mn 1.60

【 0 1 3 9 】

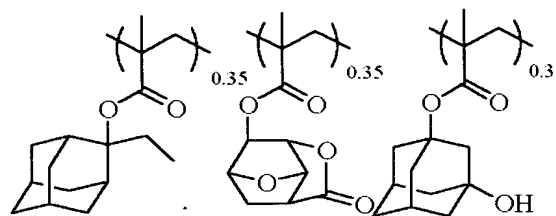
【化 4 4】



Polymer4
Mw 10,000
Mw/Mn 1.10



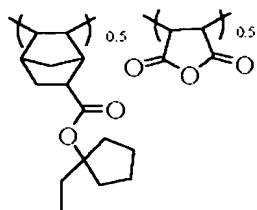
Polymer5
Mw 12,000
Mw/Mn 1.60



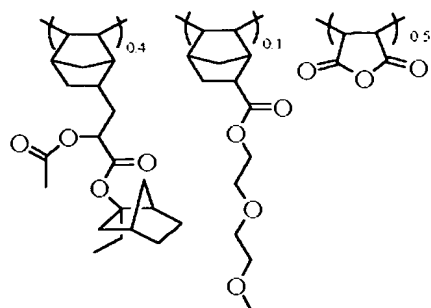
Polymer6
Mw 8,000
Mw/Mn 1.90

【 0 1 4 0 】

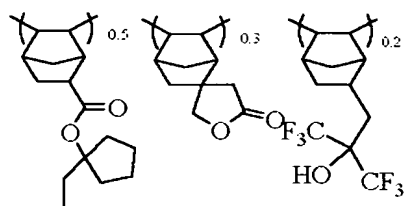
【化 4 5】



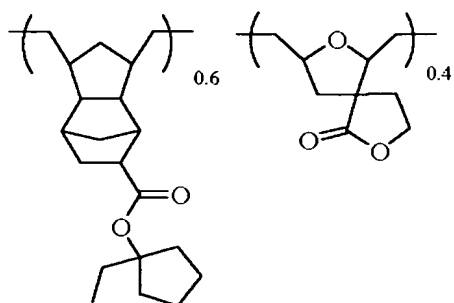
Polymer 7
Mw 10,000
Mw/Mn 1.50



Polymer 8
Mw 11,000
Mw/Mn 1.58



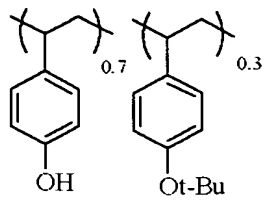
Polymer 9
Mw 8,000
Mw/Mn 2.0



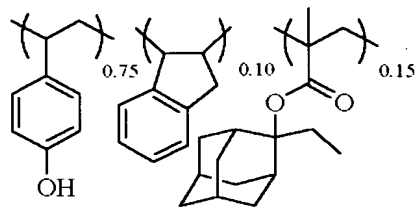
Polymer 10
Mw 13,000
Mw/Mn 1.20

【0 1 4 1】

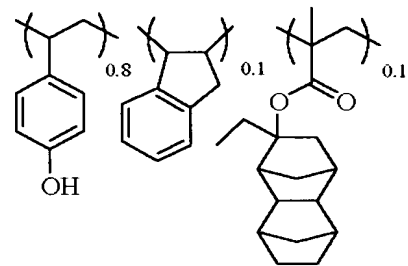
【化 4 6】



Polymer11
Mw 8,000
Mw/Mn 1.10



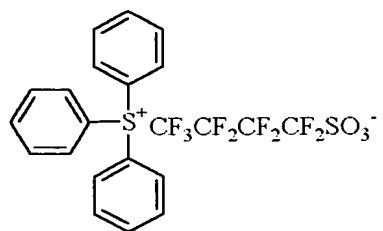
Polymer12
Mw 8,000
Mw/Mn 1.80



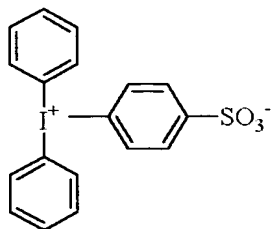
Polymer13
Mw 8,000
Mw/Mn 1.80

【0 1 4 2】

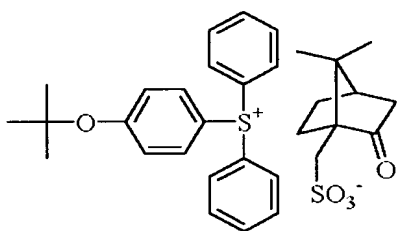
【化 4 7】



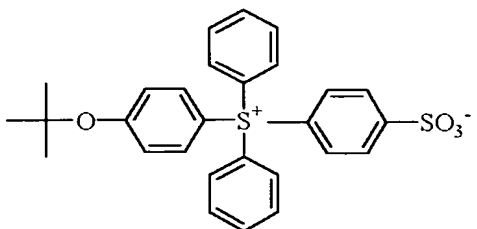
PAG1



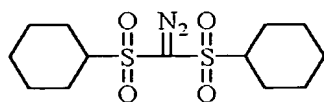
PAG2



PAG3



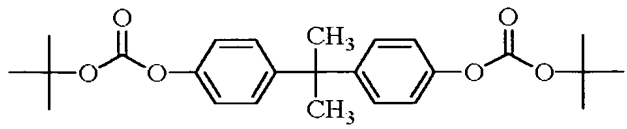
PAG4



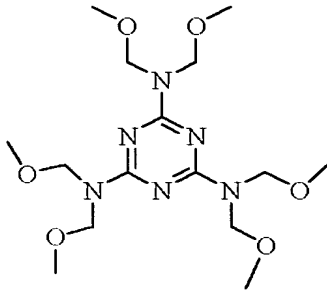
PAG5

【 0 1 4 3 】

【化 48】



DRI 1



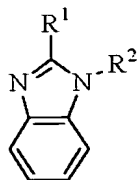
Crosslinker 1

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 式(1)で示されるベンズイミダゾール骨格及び極性官能基を有する塩基性化合物含有することを特徴とするレジスト材料。

【化1】



(1)

(R¹は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。R²は炭素数1～20の極性官能基を有するアルキル基であり、極性官能基としてエステル基、アセタール基又はシアノ基を一つ以上含み、その他に水酸基、カルボニル基、エーテル基、スルフィド基又はカーボネート基を一つ以上含んでいてもよい。)

【効果】 本発明のレジスト材料は、解像性、フォーカスマージンに優れ、電子線や遠紫外線を用いた微細加工に有用である。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 1 4 2 8 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社